

Descripción de los procesos de condensación y evaporación en materiales tipo SBA-15 y MCM-41 empleando el modelo dual sitio-enlace

Adriana Hernández Montoya, Ubaldo Gil Cruz*, César Augusto García Isáis,
Raúl A. López Gomez, Israel Ibarra Solís

UPIIG-IPN, Av. Mineral de Valenciana No. 200 Col. Fracc. Industrial Puerto Interior, C.P. 36275 Silao de la Victoria, Guanajuato México.

Resumen

Materiales modernos como el SBA-15 y MCM-41, poseen una importancia tecnológica como adsorbente, catalizadores, filtros y membranas. Para ello es importante conocer los diferentes mecanismos fisicoquímicos que se presentan en la adsorción y condensación de gases en este tipo de materiales de silicio. No muchos años atrás se asumía que el mecanismo de condensación capilar se podía estudiar a través de una estructura de poros cilíndricos perfectos, estudios recientes han demostrado que estos materiales contienen heterogeneidades microscópicas o defectos morfológicos que afectan el desarrollo correspondiente a la isoterma y con ello el cálculo de la distribución en el tamaño de sus poros [1]. En este trabajo se estudia con profundidad el efecto de las heterogeneidades microscópicas características de estos materiales, a través de una simulación de Monte Carlo y el Modelo Dual Sitio-Enlace determinando con ello su estructura y el desarrollo de la adsorción de N_2 . Es importante no solo examinar la curva límite de adsorción sino también la curva primaria de barrido, para con ello poder observar los mecanismos fisicoquímicos, en el condensado y evaporado capilar que se llevan a cabo.

Palabras Clave: modelo dual sitio-enlace, condensación, evaporación, SBA-15, MCM-41.

1. INTRODUCCIÓN

Los medios porosos desempeñan un papel fundamental en diferentes aplicaciones tecnológicas: principalmente como adsorbentes, catalizadores, filtros y tamices, en procesos de separación de tipo fisicoquímico. La característica fundamental de estos materiales es su singular estructura, la cual consiste de poros de diferente geometría dispersos en una matriz sólida. Grandes avances se han logrado en cuanto a sus aplicaciones y en el campo del diseño de sus estructuras, puesto que actualmente existen técnicas científicas novedosas que permiten controlar las porosidades, conectividades, áreas superficiales y tamaños de poros, podría decirse que hoy en día, es posible sintetizar un medio poroso a la medida de las necesidades. Sin embargo, poco avance se ha logrado en el entendimiento de los mecanismos y procesos fisicoquímicos que se efectúan dentro de los sólidos porosos. Actualmente un problema abierto, resulta ser la adecuada caracterización y descripción de la estructura de estos materiales, esto es un aspecto clave para entender y predecir las aplicaciones de estos materiales en diferentes procesos [2,3]. Esto último nos relaciona con la falta de un modelo que describa a plena satisfacción la complicada estructura de estos materiales. Un modelo adecuado sería aquel que tomara en cuenta las características topológicas esenciales del material en cuestión, como pueden ser: el tamaño y la forma geométrica de los poros, sus conectividades, la rugosidad y su forma de estructurarse, etc. Con este modelo sería posible predecir y entender los diferentes fenómenos de tipo fisicoquímico que ocurren en el interior de los medios porosos, lo cual es un objetivo crucial en la ciencia para entender a estos materiales [4].

2. MODELO ESTRUCTURAL DE LOS POROS

Un primer requisito para la descripción de los procesos capilares dentro de materiales porosos es la propiedad del modelo del sustrato, el cual recientemente ha tomado importancia [5,6], Gelb y Gubbins implementaron un procedimiento computacional para imitar los procesos experimentales para sintetizar vidrios porosos. En este trabajo se trata de mostrar una visualización general de una estructura porosa empleando para ello una aproximación del Modelo Dual de Sitio-Enlace (MDSE).

Un apropiado modelado de redes porosas en términos de MDSE, es la introducción de un número esencial de parámetros y condiciones los cuales serían [7]: Un tamaño de distribución base de sitios y enlaces con un valor de conectividad incluido, en el modelado de este tipo de redes son del todo heterogéneos pudiendo variar con ello el tamaño y la conectividad según la aproximación deseada.

El MDSE (Modelo Dual de Sitios y Enlaces) básicamente considera que el espacio hueco está conformado por dos tipos de elementos vacíos interconectados entre sí: los sitios y los enlaces, cuyo tamaño se define de la siguiente manera para los sitios, R_s corresponde al radio de la esfera inscrita dentro del sitio, en tanto que para los enlaces, R_b se considera como el radio del círculo inscrito en la sección mínima transversal del pasaje o ventana. A cada sitio de la red le corresponde un determinado número de enlaces el cual se le denomina la conectividad, denotada por C , se hicieron redes con conectividad igual a dos, que equivale a una colección de tubos de diverso tamaño. Dos parámetros se estudiaron: *Cambios en la sección transversal e Interconexiones entre tubos*. (Figura 1).

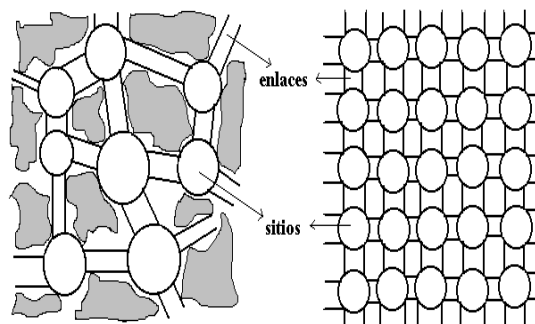


Figura 1. Simulación de sitios-enlace

Este trabajo consiste en el estudio de los materiales simulados tipo SBA-15y MCM-41, por una colección interconectada de sitios y enlaces bajo el MDSE. La simulación del sustrato es través de métodos de Monte Carlo [8], e implementando un método determinístico con el cual se calcula la isoterma de N_2 del material simulado [9], empleando la ecuación de Broekhoff de Boer corregida para el potencial de adsorción. El efecto de la interconexión incorporada por sitios y enlaces fue analizado estudiando las propiedades de adsorción con un solo tamaño de enlaces variando el tamaño de sitios.

3. REDES POROSAS

Fueron simuladas cuatro tipos de redes a través del método de Monte Carlo utilizando para ello el Modelo Dual Sitio-Enlace [10]. En la siguiente tabla se muestra las redes simuladas y las condiciones de cada una de ellas.

Tabla 1. Parámetros estadísticos de las redes. Todas las redes consisten de 10^4 sitios, en 400 tubos en forma cúbica.

Tipo de redes	$R_B / \text{Å}$	$R_S / \text{Å}$	Ω	$\sigma / \text{Å}$	\bar{C}
I	35	65	0	5	2
II	35	45	0.5	5	2
III	35	38	0.9	5	2
IV	55.5	57.5	0.9	6	2

Estas estructuras tienen diferentes morfologías de la red I a III tienen un valor constante de conectividad igual a 2, lo cual indica que cada sitio está conectado a dos enlaces. Las condiciones de estructuración de tamaños de sitios y enlaces es totalmente aleatoria por el Método Monte Carlo, a partir de las distribuciones iniciales de sitio o enlaces y utilizando para su estructuración el MDSE realizándose en el eje de las X. Creando con ello diferentes procesos fisicoquímicos, debido a las pequeñas heterogeneidades formadas en la estructura de cada tubo.

En la red IV existe una diferente morfología, los tamaños de los sitios y enlaces son asignados a través de una red cúbica, permitiendo que todo tipo de enlace en el eje X y Z, tenga un tamaño, escogido aleatoriamente por el Método Monte Carlo, con un valor medio de conectividad de 2, en el final de la simulación del proceso [11].

4. EXPERIMENTO DE SORCIÓN.

Para todas las redes, las condiciones de experimento de sorción N_2 son a 76 K. las simulaciones de Barridos Primarios descendentes, fueron hechas a cada una de las redes las cuales nos brindaron los siguientes resultados [12].

Las isothermas generadas son presentados a continuación, en la estructuración creada se puede visualizar una colección de tubos heterogéneos en forma paralela con micro rugosidades en su interior, los resultados de estas simulaciones se muestran en la figura siguiente (Figura 2):

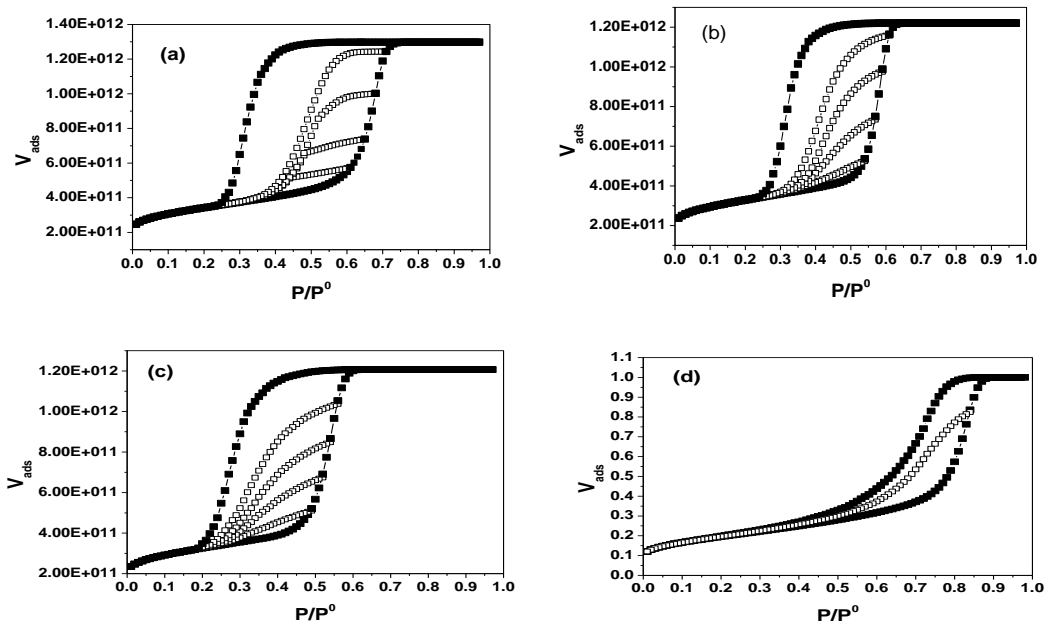


Figura 2. Isothermas calculados N_2 con Barridos Primarios Descendentes a 76 K. (a) Red I; (b) Red II; (c) Red III; (d) Red IV.

La Distribución del tamaño de poro, determinado en las Curvas Límites Ascendentes y Descendente, así como los Barridos Primarios Descendentes. En todas las Redes simuladas se tomó en cuenta el Método BJH con la ecuación Broekhoff de Boer (BdB), con esta se calcularon las condiciones límites de estabilidad en la fase de adsorción [13] y la ecuación Harkins-Jura ecuación para el grosor adsorbido en la superficie. En este punto se asume la geometría cilíndrica en las distribuciones de poro, se utiliza un menisco cilíndrico en la adsorción y uno hemisférico para la desorción.

Dado que en las redes tipo I, con traslapes con valor cero, los tamaños de los sitios son mucho mayores al de los enlaces, todos estos últimos elementos llenan de condensado capilar con un menisco de forma cilíndrica y el llenado mayoritariamente es de una forma independiente con muy poco llenado asistido lo cual se muestra en la forma que toma la Curva Límite Ascendente, esto atribuido al cambio abrupto de la sección transversal de los poros. También se puede detectar esta situación a partir de la forma de las curvas primarias de barridos descendentes, éstas toman una forma muy particular.

Conforme se desplaza el traslape de 0 a 1 aumenta la fracción de poros llenados asistidamente, de tal modo que cuando el traslape es casi igual a 1, prácticamente todos llenan asistidamente. Esto conlleva a cambios notorios en la forma de la histéresis. A mayor traslape la Curva Límite Ascendente se desplaza a menores valores de presión, si se toma como referencia el traslape igual a cero, manteniendo la misma distribución de tamaños de poros. La Curva Límite Descendente se afecta del siguiente modo. Los efectos de bloqueo desplazan esta curva a valores menores de presión, conforme el traslape aumenta de valor de 0 a 1. Aunado a ello se puede notar que los barridos tienden a converger en este proceso en su punto de inceptión, lo cual resulta más notorio en la red tipo IV con su traslape cercano a 1.

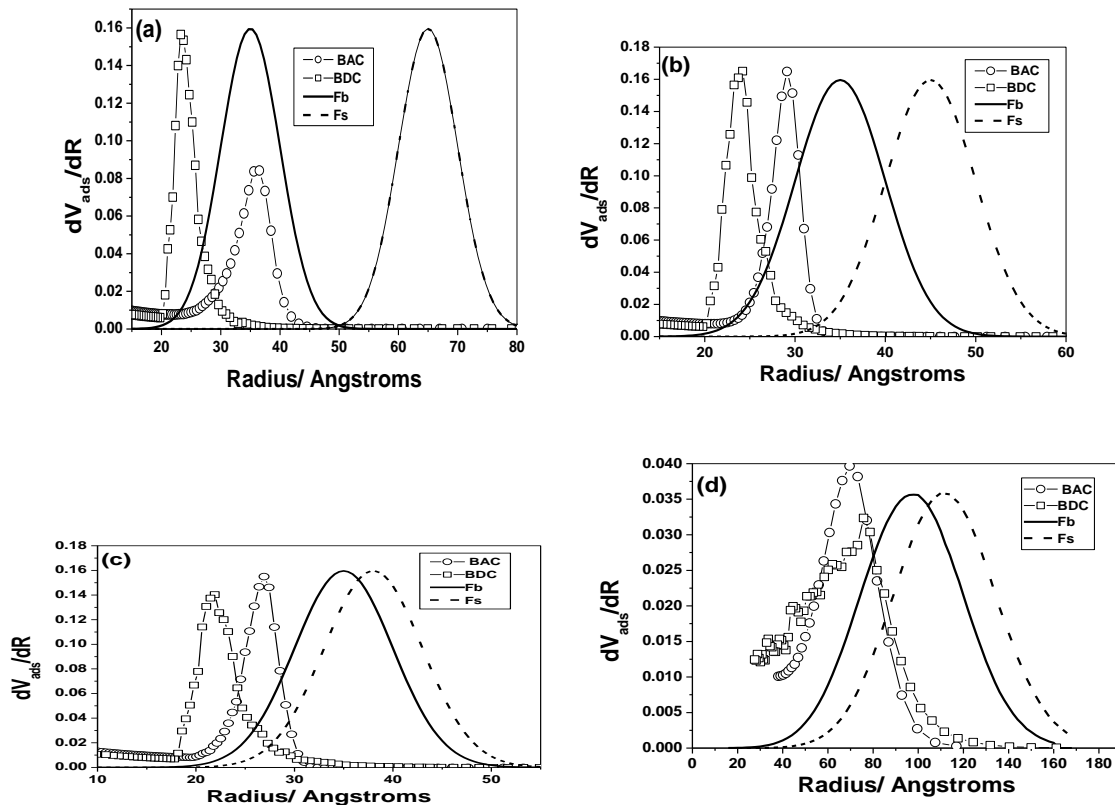


Figura 3. Tamaño de Distribución de Poro, Curvas Límites Ascendentes-Descendentes. (a) Red I; (b) Red II; (c) Red III; (d) Red IV.

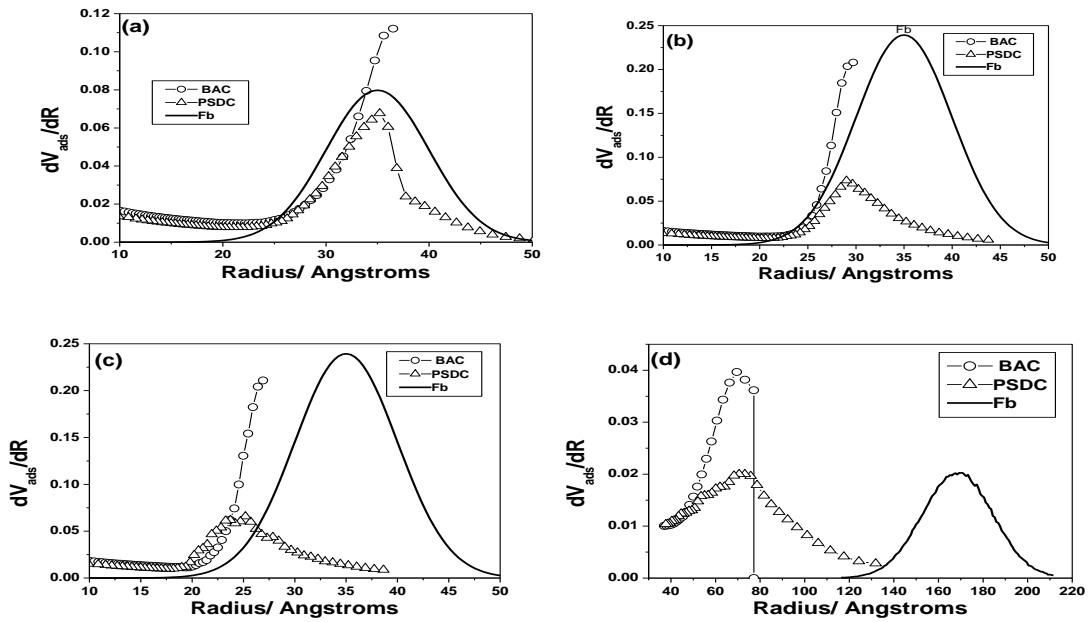


Figura 4. Tamaño de Distribución de Poro, Barridos Primarios Descendentes (a) Red I; (b) Red II; (c) Red III; (d) Red IV.

Es posible obtener una buena estimación de la Distribución de Tamaño de Poros en dos casos. El primero cuando se calcula este parámetro a partir de la Curva Límite Descendente o los barridos primarios descendentes correspondientes a una estructura porosa con cambios en la sección transversal de tipo suave, no abrupto, es decir con valor de traslape cercano a uno (Figura 3)

El segundo caso corresponde al caso en cuando se calcula este parámetro sobre la Curva Límite Ascendente o en los barridos primarios ascendentes en estructuras porosas de traslape igual a cero.

La ocurrencia de llenado asistido durante una curva ascendente puede advertirse gráficamente haciendo una comparación entre las Distribuciones de Tamaño de Poro calculadas a partir de la Curva Límite Ascendente y sus barridos primarios descendentes correspondientes. Cuando ocurre este fenómeno el barrido proporciona tamaños de poros mayores a los calculados en la curva límite (Figura 4).

También puede detectarse gráficamente la presencia en una estructura porosa con interconexiones entre tubos al analizarse la forma de las Distribuciones de Tamaño de poro calculadas en las Curvas Límites Ascendentes y sus barridos descendentes correspondientes.

5. CONCLUSIONES

Cuando analizamos isotermas de materiales tipo SBA-15 y MCM-41, es importante tomar en cuenta el efecto microscópico de las heterogeneidades, así como un amplio estudio de las isotermas de barrido primario, las cuales nos pueden mostrar los efectos fisicoquímicos que se producen en este tipo de materiales. Además es una buena herramienta que nos ayuda a visualizar los aspectos mecánicos que se involucran, con la influencia que se refleja en la forma de la histéresis. Tomando en cuenta para ello el tamaño y la geometría del poro así como la distribución de estos, aunados a la conectividad y al traslape que tengan las distribuciones de sitio-enlaces. Es aquello que nos pueda ayudar a entender los diferentes procesos que se llevan a cabo y determinar con ello el comportamiento del ciclo de histéresis, así como la estructuración del material que se está tratando.

6. REFERENCIAS

- [1] Esparza J.M., M. L. Ojeda, A. Campero, A. Domínguez, I. Kornhauser, F. Rojas, A. M. Vidales al J. G. Zgrablich, “N₂ sorption of Scanning Behavior of SBA-15 Porous Substrates”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 241, 35-45 (2004).
- [2] Mayagoitia V., B. Gilot, F. Rojas, I. Kornhauser., “*J. Chem. Soc.*”, *Faraday Trans.* (1988), 84, 801.
- [3] Seaton N., *Chem Eng. Sci.* (1991), 46, 1895.
- [4] Zhdanov V. P., “*Adv. Catal.*”. (1993), 39, 1.
- [5] Gelb L. D. and K. E. Gubbins, “*Langmuir*”, (1998), 14, 2097.
- [6] Gelb L. D. and K. E. Gubbins, “*Langmuir*”, (1999), 15, 305.
- [7] Ramirez-cuesta A. J., S. Cordero, F. Rojas, r. J. Faccio and J. L. Ricardo, “*J. Porous Mater.*”, (2001), 8, 61.
- [8] Ricardo J. L., W. A. Steele, A. J. Ramirez-Cuesta and G. Zgrablich. “*Langmuir*”, (1997), 13, 1064.
- [9] Rojas F., I. Kornhauser, C. Felipe, J. M. Esparza, S. Cordero, A. Domínguez and J. L. Ricardo, “*Phys, Chem. Chem. Phys*”, (2002), 4, 2346-2355.
- [10] Salomón Cordero, F. Rojas, Jose Luis Riccardo, “*Colloids and Surfaces A: Simulation of three dimensional porous networks*”. 187-188 (2001) 425-438.
- [11] Ramírez- Cuesta, et. al., “On Modeling, simulation and Statistical Properties of Realistic Three dimensional Porous Networks” *Journal of Porous Materials* 8, 61-76, (2001)
- [12] Rojas F., I. Kornhauser, C. Felipe, S. Cordero, J. M. Esparza, A. Domínguez, J. L. Ricardo. “*Phys. Chem. Chem. Phys*”. 4, 2346-2355, (2002)
- [13] Barret, E.P., L.G. Joyner & P.P. Halenda, “The Determination of pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations Form Nitrogen Isotherms”. *J. Am. Chem. Soc.* (73), 373-380, (1951).

* Correo autor: ugilc@ipn.mx